

526,677

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022223 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 20/04**(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/009760**(22) Internationales Anmeldedatum:
3. September 2003 (03.09.2003)(25) Einreichungssprache: **Deutsch**(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**(30) Angaben zur Priorität:
102 41 529.3 5. September 2002 (05.09.2002) **DE**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JUNICKE, Henrik**
[DE/DE]; Friedrichsplatz 8, 68165 Mannheim (DE).
HÖLZLE, Markus [DE/DE]; Weinstrasse Süd 6h, 67281
Kirchheim (DE). **BENDER, Michael [DE/DE];** Ecker-
mannstr.53, 67063 Ludwigshafen (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-*
*öffentlichen nach Erhalt des Berichts**Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-*
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ADSORPTION MASS AND METHOD FOR REMOVING CARBON MONOXIDE FROM FLOWS OF MATERIAL

(54) Bezeichnung: ADSORPTIONSMASSE UND VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON KOHLENMONOXID AUS
STOFFSTRÖMEN(57) Abstract: Carbon monoxide is removed from flows of material by means of adsorption to a adsorption mass containing copper,
zinc, and zirconium.(57) Zusammenfassung: Kohlenmonoxid wird aus Stoffströmen durch Adsorption an einer Adsorptionsmasse, die Kupfer, Zink
und Zirkon enthält, entfernt.

WO 2004/022223 A2

Adsorptionsmasse und Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Stoffströmen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Adsorptionsmasse und ein Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Stoffströmen. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Adsorptionsmasse und ein
10 Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Kohlenwasserstoffströmen.

In verschiedenen Gebieten der Technik ist es wichtig, besonders reine Stoffströme zur Verfügung zu haben. „Rein“ bedeutet in
15 diesem Zusammenhang, dass der Stoffstrom frei von Bestandteilen ist, die bei der bestimmungsgemäßen Verwendung des Stoffstroms störend wirken. Ein Beispiel ist Atemluft, die frei von toxischen Verbindungen sein muss. Ebenso werden etwa bei der Herstellung von elektronischen Bauteilen reine Stoffströme benötigt, um
20 keine Kontaminationen einzuschleppen, die die elektronischen Eigenschaften der hergestellten Bauteile beeinträchtigen, unter anderem wird dabei oft besonders reiner Stickstoff oder besonders reines Argon als Schutzgas benötigt. Ein anderes Beispiel sind katalytische chemische Reaktionen. Katalysatoren sind oft sehr
25 empfindlich gegen Vergiftungen. Da man aus wirtschaftlichen Gründen üblicherweise den pro Volumen oder Masse des Katalysators einzusetzenden Einsatzstoffstrom zu maximieren sucht, können schon außerordentlich kleine Mengen an Verunreinigungen im Einsatzstoffstrom sich auf dem Katalysator ansammeln und diesen
30 vergiften. Typischerweise werden für Olefinpolymerisationsreaktionen an modernen Katalysatoren – beispielsweise Metallocenkatalysatoren – Olefinströme benötigt, die nicht mehr als einige ppb (parts per billion, d.h., 10^{-9} Anteile Verunreinigungen pro Anteil des gewünschten Stoffs) enthalten („polymer grade“-Ole-
35 fine). Aus typischen Olefinquellen (Steamcracker, Fluid Catalytic Cracker, Dehydrierungen, MTO-Verfahren („Methanol to Olefins“) stammende Olefine enthalten meist sehr viel höhere Anteile (ppm- oder sogar Promille-Bereich) an Verunreinigungen wie Kohlenmonoxid oder Sauerstoff („chemical grade“); diese Anteile müssen
40 vor der Verwendung zur Polymerisation entsprechend erniedrigt werden.

Typischerweise sind die zu reinigenden Stoffströme Luft, Stickstoff oder Argon oder Kohlenwasserstoffe wie Ethylen,
45 Propylen, 1-Buten, 2-Buten, 1,3-Butadien oder Styrol. Typische Verunreinigungen, die in aller Regel entfernt werden müssen, sind Sauerstoff und Kohlenmonoxid, und oft auch Wasser, Kohlen-

dioxid, Wasserstoff, oder auch Schwefel-, Arsen- oder Antimonverbindungen. Verfahren zur Entfernung solcher Verunreinigungen aus Stoffströmen sind bekannt.

- 5 Am bekanntesten ist die Entfernung von Kohlenmonoxid aus sauerstoffhaltigen Gasströmen, beispielsweise aus Atemluft. Dies geschieht meist durch katalytische Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff, in der Regel an Kupfer enthaltenden Katalysatoren. Der meistverwendete Katalysator dieser Reaktion ist Hopcalit, ein
- 10 ursprünglich für die CO-Entfernung aus Atemluft in Atemschutzmasken entwickeltes, für die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff höchst aktives Kupfer-Mangan-Mischoxid, an dem sich das hochtoxische Kohlenmonoxid mit Sauerstoff zu Kohlendioxid umsetzt.
- 15 Es sind jedoch auch andere Verwendungen von Hopcalit und Verfahren zur Reinigung anderer Stoffströme als Atemluft bekannt. So offenbart WO 98/41 597 A1 ein Verfahren zur Entfernung von Alkinen, einfach oder mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen,
- 20 Schwefel-, Antimon- oder Arsenverbindungen, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus Stoffströmen durch eine Abfolge von zwei oder drei bestimmten katalytischen und absorptiven Verfahrensschritten. EP 662 595 A1 lehrt ein Verfahren zur Entfernung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Sauerstoff aus kaltem
- 25 flüssigem Stickstoff durch Inkontaktbringen mit bestimmten Zeolithen oder anderen Metalloxiden, insbesondere Hopcalit. EP 750 933 A1 offenbart ein ähnliches Verfahren zur Entfernung von Sauerstoff und Kohlenmonoxid aus kaltem Stickstoff oder kalten Edelgasen durch Inkontaktbringen mit Metalloxiden, ins-
- 30 besondere Hopcalit. Bei den angewendeten tiefen Temperaturen unterhalb von -40°C findet allerdings keine oder nur wenig katalytische Reaktion statt, Sauerstoff und Kohlenmonoxid werden am Hopcalit adsorbiert und reagieren erst bei höherer Temperatur ab, es sei denn, sie werden in der Kälte in einem Desorptionsschritt
- 35 entfernt. EP 820 960 A1 offenbart ein ebenfalls als „Adsorption“ bezeichnetes Verfahren zur Entfernung von Sauerstoff und Kohlenmonoxid aus Stickstoff oder Edelgasen durch Inkontaktbringen mit Metalloxiden wie Hopcalit, insbesondere bei Temperaturen von 5 bis 50°C . Auch hier wird das Verfahren zwar als „Adsorption“
- 40 von CO und O_2 beschrieben, jedoch nicht erklärt, warum Hopcalit dabei nicht wie üblich bei katalytisch wirken sollte, sondern als Adsorbens.

- Bei diesen Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid in Gegen-
- 45 wart von Sauerstoff durch deren Umsetzung entsteht Kohlendioxid. Dies kann in nachfolgenden Verfahren inert sein oder selbst eine störende Verunreinigung darstellen. Im letzteren Fall wird es

entfernt, auch hierfür sind verschiedene Verfahren bekannt. Beispielsweise lehrt CA 2 045 060 A1 ein Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid und Sauerstoff aus Inertgasströmen mit nachfolgender Entfernung des Kohlendioxids.

5

Bei manchen Anwendungen muss Kohlenmonoxid jedoch auf andere Weise als durch Umsetzung mit Sauerstoff entfernt werden, beispielsweise dann, wenn zwar Kohlenmonoxid, aber kein Sauerstoff oder lediglich ein stöchiometrischer Sauerstoff-Unterschuss im zu reinigenden Stoffstrom enthalten ist. In manchen Anwendungsfällen muss Sauerstoff vor dem Kohlenmonoxid entfernt werden, insbesondere dann, wenn neben der Bildung von Kohlendioxid auch sonstige störende Nebenprodukte gebildet werden können. Beispielsweise können bei der Entfernung von Sauerstoff und Kohlenmonoxid an Kupfer enthaltenden Katalysatoren aus flüssigen Kohlenwasserstoffen wie Propylen, Buten, Butadien oder Styrol auch Oxidationsprodukte des Kohlenwasserstoffs gebildet werden (sogenannte „Oxygenate“), die selbst störende Verunreinigungen darstellen. In solchen Fällen muss der Sauerstoff vor der Entfernung des Kohlenmonoxids entfernt werden, und Kohlenmonoxid kann nicht durch Oxidation entfernt werden.

In solchen Fällen wird Kohlenmonoxid daher üblicherweise durch Destillation entfernt, damit ist jedoch keine CO-Entfernung bis auf Restgehalte im ppb-Bereich möglich. Es sind aber auch adsorptive Verfahren und Adsorbentien dafür bekannt. US 4 917 711 offenbart ein Adsorbens, das eine Kupferverbindung auf einem hochoberflächigen Träger enthält. WO 01/7383 A1 lehrt ein Verfahren zur Reinigung von Olefinströmen durch Überleiten über poröse Adsorbentien wie Ruß oder Aluminium- und/oder Siliciumoxide. JP 02 144 125 A2 (CAS Abstract 113:177 506) lehrt ein Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid und Metallcarbonylen aus bei der Halbleiterfertigung entstehenden Abgasen durch Adsorption an Manganoxid und Kupferoxid enthaltenden Adsorptionsmassen. JP 05 337 363 A2 (CAS Abstract 120:274 461) offenbart Adsorbentien zur Kohlenmonoxidentfernung, die Palladium auf einem Träger enthalten, wobei der Träger Oxide von Elementen der Gruppen IB, II (ohne Be, Cd, Hg und Ra), III (ohne Al, Tl und den Actiniden), IV (ohne C, Si, Pb und Hf), V (ohne N, P, As und die „Pa-Reihe“), VI (ohne O, S, Se und U), VIIIB und der Eisengruppe aus Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente enthält.

WO 95/21 146 A1 lehrt ein Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid und, falls vorhanden, auch Arsin aus flüssigen Kohlenwasserstoffströmen durch Inkontaktbringen mit einem Sorbens, das je nach Ausführungsform disperses Kupfer in den Oxidationsstufen

0, +1 oder +2, und in bestimmten Fällen auch Mangandioxid enthält. EP 537 628 A1 offenbart ein Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus alpha-Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Inkontaktbringen mit einem sogenannten

5 Katalysatorsystem auf Basis mindestens eines Oxids eines aus Cu, Fe, Ni, Co, Pt und Pd gewählten Metalls und mindestens eines Oxids eines aus den Gruppen VB, VIB oder VIIB des Periodensystems der Elemente gewählten Metalls. WO 95/23 644 A1 lehrt einen Kupferkatalysator zur Hydrierung von Kohlenoxiden,

10 beispielsweise zu Methanol, oder für die sogenannte shift-Reaktion von Kohlenmonoxid mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff, der neben dispersem Kupfer auch Stabilisatoren wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Chromoxid, Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid und wahlweise auch einen Träger wie Aluminiumoxid,

15 Zirkondioxid, Magnesiumoxid und/oder Siliciumdioxid enthält, und seine Aktivierung und Passivierung.

Die steigenden Anforderungen an die Reinheit von Stoffströmen für manche Anwendungsgebiete machen jedoch neue und verbesserte

20 Hilfsmittel und Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen notwendig. Insbesondere problematisch ist die Entfernung von Kohlenmonoxid aus Kohlenwasserstoffen, und dort besonders aus typischerweise in flüssiger Form vorliegenden Kohlenwasserstoffen wie Propen, 1- oder 2-Buten. Dieser Erfindung liegt daher die

25 Aufgabe zu Grunde, ein neues Adsorptionsmittel und ein neues Verfahren zur adsorptiven Entfernung von Kohlenmonoxid aus Stoffströmen zu finden.

Demgemäß wurde eine Adsorptionsmasse gefunden, die dadurch

30 gekennzeichnet ist, dass sie Kupfer, Zink und Zirkon enthält. Ferner wurden Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Stoffströmen gefunden, die durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Adsorptionsmasse als Adsorptionsmasse, aber alternativ auch durch deren Verwendung als Katalysator der Umsetzung von

35 Kohlenmonoxid mit Sauerstoff oder als Reaktionspartner des Kohlenmonoxids gekennzeichnet sind. Insbesondere wurde ein Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Stoffströmen durch Adsorption gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man den Kohlenmonoxid enthaltenden Stoffstrom mit einer Adsorptions-

40 masse in Kontakt bringt, die Kupfer, Zink und Zirkon enthält.

Die erfindungsgemäße Adsorptionsmasse wirkt im erfindungsgemäßen adsorptiven Verfahren durch Adsorption. Unter Adsorption wird die Anlagerung eines Adsorbats an die Oberfläche einer

45 Adsorptionsmasse („Adsorbens“) bezeichnet, die im Allgemeinen durch Desorption reversibel ist. Das Adsorbat kann am Adsorbens auch chemisch umgesetzt werden, bleibt das Adsorbens dabei

- chemisch im wesentlichen unverändert, spricht man von Katalyse (Beispiel: das bekannte Verfahren zur Umsetzung von CO mit Sauerstoff an einem metallischem Kupferkatalysator zu Kohlendioxid), setzt sich das Adsorbat chemisch mit dem Adsorbens um, von
- 5 Absorption (Beispiele: das bekannte Verfahren zur Entfernung von Sauerstoff aus Gasströmen durch Inkontaktbringen mit metallischem Kupfer unter Bildung von Kupfer(I)oxid und/oder Kupfer(II)oxid; oder das bekannte Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Gasströmen durch Inkontaktbringen mit Kupfer(I)oxid und/oder
- 10 Kupfer(I)oxid unter Bildung von Kohlendioxid und metallischen Kupfer). Bei einer reinen Adsorption wie auch bei der Katalyse wird das Adsorbat oder sein Reaktionsprodukt durch Desorption wieder von der Oberfläche entfernt, bei der Absorption ist meist eine chemische Regenerierung des Adsorbens nötig. Sowohl
- 15 bei der Katalyse als auch bei der Absorption ist der einleitende Schritt jedenfalls eine Adsorption, und ob ein adsorptives Reinigungsverfahren letztendlich (z.B. bei der Regenerierung der Adsorptionsmasse) in einem katalytischen oder einem absorptiven Schritt mündet oder ein rein adsorptives Verfahren vorliegt,
- 20 hängt vom Einzelfall ab. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „adsorptiv“, dass während der Entfernung von CO aus dem zu reinigenden Stoffstrom kein Reaktionsprodukt des Kohlenmonoxids in den Stoffstrom abgegeben wird, und die verwendete Adsorptionsmasse chemisch im wesentlichen unverändert bleibt,
- 25 also ihre Zusammensetzung nicht oder nur in unwesentlicher Weise ändert. Ob bei der Regenerierung des erfindungsgemäßen Adsorbens dagegen Kohlenmonoxid oder ein Umsetzungsprodukt davon abgegeben werden, also Katalyse stattfindet oder nicht, ist für die Erfindung unerheblich.
- 30 Adsorptionsmassen oder Absorptionsmassen werden umgangssprachlich oft auch als „Katalysatoren“ bezeichnet, ohne bei ihrem bestimmungsgemäßen Einsatz tatsächlich katalytisch zu wirken.
- 35 Die erfindungsgemäße Adsorptionsmasse enthält Kupfer, Zink und Zirkon. In Reinform enthält sie im allgemeinen Kupfer in einer Menge, die mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise mindestens 60 Gew.-%, sowie im allgemeinen höchstens 99,8 Gew.-%, vorzugs-
- 40 weise höchstens 90 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise höchstens 80 Gew.-% Kupferoxid CuO, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Adsorptionsmasse entspricht. Kupfer liegt in der einsatzfertigen Adsorptionsmasse üblicherweise teilweise in metallischer Form und teilweise in Form von Kupfer-
- 45 verbindungen überwiegend Cu(I)- und Cu(II)-Oxiden vor. Die erfindungsgemäße Adsorptionsmasse enthält in Reinform im allgemeinen Zink in einer Menge, die mindestens 0,1 Gew.-%,

- vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise mindestens 10 Gew.-%, sowie im allgemeinen höchstens 69,9 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 40 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise höchstens 30 Gew.-% Zinkoxid ZnO , jeweils
- 5 bezogen auf die Gesamtmenge der Adsorptionsmasse entspricht. Zink liegt in der einsatzfertigen Adsorptionsmasse üblicherweise in Form von Zinkoxid ZnO vor. Sie enthält in Reinform ferner im allgemeinen Zirkon in einer Menge, die mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% und in besonders bevorzugter
- 10 Weise mindestens 5 Gew.-%, sowie im allgemeinen höchstens 69,9 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 30 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise höchstens 20 Gew.-% Zirkondioxid ZrO_2 , jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Adsorptionsmasse entspricht. Zirkon liegt in der einsatzfertigen Adsorptionsmasse üblicher-
- 15 weise in Form von Zirkondioxid ZrO_2 vor. Der Zirkondioxidanteil in der Adsorptionsmasse kann teilweise durch Aluminiumoxid Al_2O_3 ersetzt werden. Beispielsweise können mindestens 1 %, mindestens 10 % oder mindestens 30 % sowie höchstens 90 %, höchstens 80 % oder höchstens 70 % des Zirkondioxidanteils in der Adsorptions-
- 20 masse durch Aluminiumoxid ersetzt werden. „Reinform“ bedeutet im Rahmen dieser Erfindung, dass außer den Kupfer(oxid)- Zinkoxid- und Zirkondioxid- (dieser wahlweise zum Teil durch Aluminiumoxid ersetzt) -Anteilen keine weiteren Bestandteile enthalten sind, abgesehen von unwesentlichen Bestandteilen, die beispielsweise
- 25 noch aus der Fertigung mitgeschleppt werden, wie Überreste von Ausgangsstoffen und Reagenzien, Hilfsstoffe zur Formgebung und Ähnliches. „Reinform“ bedeutet also, dass die Adsorptionsmasse im wesentlichen aus den genannten Komponenten besteht.
- 30 Die prozentualen Mengen der Komponenten der Adsorptionsmasse addieren sich stets zu 100 Gew.-%.

Eine sehr gut geeignete Adsorptionsmasse besteht in Reinform beispielsweise aus ca. 70 Gew.-% CuO , ca. 20 Gew.-% ZnO und ca.

35 10 Gew.-% ZrO_2 , wobei sich deren Anteile zu 100 Gew.-% addieren.

- Die erfindungsgemäße Adsorptionsmasse kann, muss aber nicht unbedingt in Reinform vorliegen. Es ist möglich, sie mit Hilfsstoffen zu vermischen oder sie auf einen Träger aufzubringen.
- 40 Geeignete Träger sind die bekannten Katalysatorträger wie beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid, Alumosilikate, Tone, Zeolithe, Kieselgur und Ähnliche.

- Die erfindungsgemäße Adsorptionsmasse wird hergestellt wie
- 45 bekannte oxidische Katalysatoren. Ein bequemes und bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Adsorptionsmasse

umfasst die folgenden Verfahrensschritte in der genannten Reihenfolge:

- 5 a) Herstellen einer Lösung der Komponenten der Adsorptionsmasse und/oder von löslichen Ausgangsverbindungen davon;
- b) Fällen eines Festkörpers aus dieser Lösung durch Zugabe einer Base;
- c) Abtrennung und Trocknung des Festkörpers;
- d) wahlweise eine Kalzination des Festkörpers;
- 10 e) Verformung des Festkörpers zu Formkörpern; und
- f) wahlweise eine Kalzination der Formkörper;

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der beiden Kalzinationsschritte d) oder f) durchgeführt wird.

15

Im ersten Verfahrensschritt, Schritt a), wird in üblicher Weise eine Lösung der Komponenten der Adsorptionsmasse hergestellt, beispielsweise durch Lösen in einer Säure wie Salpetersäure. Wahlweise werden statt der Komponenten der Adsorptionsmasse auch deren Ausgangsverbindungen verwendet, beispielsweise die Nitrate, Carbonate, Hydroxycarbonate der Metalle in einer wässrigen Lösung, die auch sauer, beispielsweise salpetersauer sein kann, gelöst. Das Mengenverhältnis der Salze in der Lösung wird gemäß der gewünschten Endzusammensetzung der Adsorptionsmasse stöchiometrisch berechnet und eingestellt.

Aus dieser Lösung wird im Schritt b) ein Festkörper als Vorläufer der Adsorptionsmasse gefällt. Dies erfolgt in üblicher Weise, vorzugsweise durch Erhöhung des pH-Werts der Lösung durch Zugabe einer Base, etwa durch Zugabe von Natronlauge oder Sodalösung.

Das entstehende feste Fällprodukt wird vor der Trocknung in Schritt c) in der Regel von der überstehenden Lösung abgetrennt, etwa durch Filtrieren oder Dekantieren, und mit Wasser frei von löslichen Bestandteilen wie Natriumnitrat gewaschen. Das Fällprodukt wird dann normalerweise vor der Weiterverarbeitung mit üblichen Trocknungsmethoden getrocknet. Im allgemeinen genügt dazu eine Behandlung bei leicht erhöhter Temperatur, etwa mindestens 80°C, vorzugsweise mindestens 100°C und in besonders bevorzugter Weise mindestens 120°C statt, über einen Zeitraum von 10 min bis 12 Stunden, vorzugsweise 20 min bis 6 Stunden und in besonders bevorzugter Weise 30 min bis 2 Stunden. Es ist auch möglich und besonders bequem, das Produkt der Fällung direkt - ein gewisser Alkali-, zum Beispiel Natriumgehalt der Adsorptionsmasse stört im allgemeinen nicht - oder nach Waschen

durch Sprühtrocknung zu einem trockenen weiterverarbeitungsfähigen Pulver umzuwandeln.

Im Anschluss an die Trocknung wird das gefällte und getrocknete Vorprodukt der Adsorptionsmasse wahlweise dem Kalzinationsschritt d) unterzogen. Die angewendete Kalzinationstemperatur liegt dabei im allgemeinen bei mindestens 250°C, vorzugsweise mindestens 300°C und in besonders bevorzugter Weise bei mindestens 350°C, sowie im allgemeinen bei höchstens 500°C, vorzugsweise höchstens 450°C und in besonders bevorzugter Weise bei höchstens 410°C. Die Kalzinationsdauer beträgt im allgemeinen mindestens 10 Minuten, vorzugsweise mindestens 20 Minuten und in besonders bevorzugter Weise mindestens 30 Minuten sowie im allgemeinen höchstens 12 Stunden, vorzugsweise höchstens 6 Stunden und in besonders bevorzugter Weise höchstens 4 Stunden. Der Trocknungsschritt c) und der Kalzinationsschritt d) können direkt ineinander übergehen.

Nach dem Trocknungsschritt c) oder dem Kalzinationsschritt d) wird die Adsorptionsmasse oder ihr Vorläufer im Formgebungsschritt e) mit üblichen Formgebungsverfahren wie Verstrangen, Tablettieren oder Pelletisieren zu Formkörpern wie Stränglingen oder Extrudaten, Tabletten oder - auch kugelförmigen - Pellets verarbeitet.

Nach dem Formgebungsschritt wird die Adsorptionsmasse oder ihr Vorläufer wahlweise einem Kalzinationsschritt f) unterzogen. Die in Schritt f) anzuwendenden Kalzinationsbedingungen sind mit denen des Kalzinationsschritts d) identisch.

Die Adsorptionsmasse wird im Zuge ihrer Herstellung mindestens einem der beiden Kalzinationsschritte d) oder f) unterzogen, wahlweise auch beiden. Bei dem oder den Kalzinationsschritten wird der Adsorptionsmassenvorläufer zur eigentlichen Adsorptionsmasse umgewandelt und unter Anderem wie üblich auch die BET-Oberfläche und das Porenvolumen der Adsorptionsmasse eingestellt, wobei bekanntermaßen die BET-Oberfläche und das Porenvolumen mit steigender Kalzinationsdauer und Kalzinationstemperatur sinken.

Vorzugsweise wird zumindest insgesamt so lange kalziniert, dass der Gehalt der Adsorptionsmasse an Carbonat (berechnet als CO_3^{2-}) höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kalzinationsprodukts beträgt, und ihre BET-Oberfläche einen Wert im Bereich von mindestens 40 und höchstens 100 m^2/g aufweist. Das Porenvolumen der Adsorptionsmasse, gemessen als Wasseraufnahme, wird bei der Kalzination auf einen Wert von

mindestens 0,05 ml/g eingestellt. Diese Werte sind für die erfindungsgemäße Adsorptionsmasse bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Adsorptionsmasse kann auch, wie oben
5 erwähnt, auf einem Träger abgeschieden werden. Dies geschieht durch übliche Tränkverfahren oder Auffällverfahren. Ein Auffällverfahren ist bekanntlich ein Fällverfahren in Gegenwart eines Trägers oder eines Trägervorläufers. Zur Durchführung eines Auffällverfahrens wird vorzugsweise im oben ausgeführten Fäll-
10 verfahren der in Schritt a) hergestellten Lösung ein Träger oder Trägervorläufer zugesetzt. Falls der Träger bereits in Form von vorgeformten fertigen Formkörpern vorliegt, also ein reines Tränkverfahren entfällt der Formgebungsschritt e), ansonsten wird der Träger im Zuge der Verarbeitung des Vorprodukts der
15 Adsorptionsmasse durch Fällung, Trocknung, Kalzinierung und Formgebung mit ausgebildet.

Ein bevorzugtes Tränkverfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Adsorptionsmasse wird mit vorgeformten Trägern durch-
20 geführt und umfasst die folgenden Verfahrensschritte in der genannten Reihenfolge:

- a) Herstellen einer Lösung der Komponenten der Adsorptionsmasse und/oder von löslichen Ausgangsverbindungen davon;
- 25 b) Tränken eines vorgeformten Trägers mit dieser Lösung;
- c) Trocknung des getränkten Trägers; und
- d) Kalzination des getränkten und getrockneten Trägers.

Verfahrensschritt a) dieses Tränkverfahrens wird wie der oben
30 beschriebene Schritt a) des Fällverfahrens durchgeführt. In Schritt b) wird ein vorgeformter Träger mit der Lösung getränkt. Der vorgeformte Träger hat eine dem Einsatzzweck entsprechend gewählte Form, beispielsweise Stränglinge oder Extrudate, Tabletten oder - auch kugelförmige - Pellets. Die Tränkung
35 wird entweder mit überstehender Lösung oder als Tränkung mit der dem Porenvolumen des Trägers entsprechenden Lösungsmenge („incipient wetness“) durchgeführt. Nach der Tränkung wird der getränkte Träger in Schritten c) und d) wie das Fällprodukt beim Fällverfahren getrocknet und kalziniert. Mit einem vor-
40 geformten Träger sind, entfällt dabei der Formgebungsschritt.

Die Adsorptionsmassen-Formkörper werden zu ihrer Verwendung in einen üblicherweise als „Adsorber“, gelegentlich auch „Reaktor“ bezeichneten Behälter gefüllt, in dem sie mit dem zu reinigenden
45 Stoffstrom in Kontakt gebracht werden.

10

Die fertige Adsorptionsmasse wird vorzugsweise vor ihrem Einsatz zur Adsorption von CO aktiviert. Es ist auch empfehlenswert, sie vor ihrem Einsatz auch nochmals zu trocknen, um Spuren anhaftender Feuchtigkeit zu entfernen und die Adsorptionskapazität zu erhöhen.

Bequemerweise führt man diese nochmalige Trocknung und die Aktivierung im Adsorber durch, da ansonsten ein hoher Aufwand nötig ist, um die einsatzfertige aktivierte Adsorptionsmasse beim Einfüllen in den Adsorber vor Luft und Feuchtigkeit zu schützen.

Die nochmalige Trocknung wird durch Heizen der Adsorptionsmasse auf eine Temperatur von im allgemeinen mindestens 100°C, vorzugsweise mindestens 150°C und in besonders bevorzugter Weise mindestens 180°C sowie im allgemeinen höchstens 300°C, vorzugsweise höchstens 250°C und in besonders bevorzugter Weise höchstens 220°C erreicht. Eine geeignete Trocknungstemperatur beträgt beispielsweise ca. 200°C. Die Adsorptionsmasse wird so lange bei der Trocknungstemperatur gehalten, bis nur noch nicht mehr störende Reste anhaftender Feuchtigkeit vorhanden sind; dies ist im allgemeinen bei einer Trocknungsdauer von mindestens 10 Minuten, vorzugsweise mindestens 30 Minuten und in besonders bevorzugter Weise mindestens 1 Stunde sowie im allgemeinen höchstens 100 Stunden, vorzugsweise höchstens 10 Stunden und in besonders bevorzugter Weise höchstens 4 Stunden der Fall. Vorzugsweise findet die Trocknung in einem Gasstrom statt, um die Feuchtigkeit aus der Adsorptionsmassenschüttung abzutransportieren. Dazu kann beispielsweise trockene Luft verwendet werden, besonders bevorzugt ist es jedoch, die Adsorptionsmassenschüttung im Adsorber mit einem Inertgas zu durchströmen, geeignet sind hier insbesondere Stickstoff oder Argon.

Die Aktivierung erfolgt durch zumindest teilweise Reduktion des in der Adsorptionsmasse enthaltenen Kupfers zu Kupfermetall. Dies kann im Prinzip durch jedes Reduktionsmittel erfolgen, das Kupfer aus den Oxidationsstufen I oder II zur Oxidationsstufe 0 reduzieren kann. Dies kann mit flüssigen oder gelösten Reduktionsmitteln erfolgen, in diesem Fall muss nach der Aktivierung getrocknet werden. Sehr viel bequemer ist deshalb die Reduktion mit einem gasförmigen Reduktionsmittel nach der Trocknung, vor allem die Reduktion mit Wasserstoff durch Überleiten eines Wasserstoff enthaltenen Gases. Die bei der Aktivierung anzuwendende Temperatur beträgt im allgemeinen mindestens 80°C, vorzugsweise mindestens 100°C und in besonders bevorzugter Weise mindestens 110°C sowie im allgemeinen höchstens 200°C, vorzugsweise höchstens 160°C und in besonders bevorzugter Weise höchstens 130°C erreicht. Eine geeignete Aktivierungs-

temperatur ist beispielsweise ca. 120°C. Die Reduktion ist exotherm. Die Menge an zugeführtem Reduktionsmittel ist so einzustellen, dass das gewählte Temperaturfenster nicht verlassen wird. Der Verlauf der Aktivierung kann anhand der in 5 der Schüttung des Adsorptionsmittels gemessenen Temperatur verfolgt werden („temperaturprogrammierte Reduktion, TPR“).

Eine bevorzugte Methode zur Aktivierung der Adsorptionsmasse ist es, im Anschluss an eine unter einem Stickstoffstrom durch- 10 geführte Trocknung die gewünschte Aktivierungstemperatur einzustellen und dem Stickstoffstrom eine geringe Menge Wasserstoff beizumischen. Ein geeignetes Gasgemisch enthält zu Beginn beispielsweise mindestens 0,1 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff, vorzugsweise mindestens 0,5 Vol.-% und in besonders bevorzugter 15 Weise mindestens 1 Vol.-%, sowie höchstens 10 Vol.-%, vorzugsweise höchstens 8 Vol.-% und in besonders bevorzugter Weise höchstens 5 Vol.-%. Ein geeigneter Wert ist beispielsweise 2 Vol.-%. Diese Anfangskonzentration wird entweder beibehalten oder erhöht, um das gewünschte Temperaturfenster zu erreichen 20 und zu halten.

Die Reduktion ist vollständig, wenn trotz konstantem oder steigendem Pegel des Reduktionsmittels die Temperatur in der Schüttung der Adsorptionsmasse zurückgeht. In bevorzugter 25 Weise wird das in der Adsorptionsmasse enthaltene Kupfer nicht vollständig zu metallischem Kupfer reduziert, so dass die aktivierte Adsorptionsmasse sowohl metallisches wie auch oxidisches Kupfer enthält. Eine typische Aktivierungsdauer für diesen Fall beträgt im allgemeinen mindestens 1 Stunde, vorzugs- 30 weise mindestens 10 Stunden und in besonders bevorzugter Weise mindestens 15 Stunden sowie im allgemeinen höchstens 100 Stunden, vorzugsweise höchstens 50 Stunden und in besonders bevorzugter Weise höchstens 30 Stunden.

35 Sofern der Anteil an metallischem Kupfer zu hoch werden sollte, kann die Adsorptionsmasse in analoger Weise auch oxidiert werden. Dazu wird vorzugsweise statt eines Wasserstoff/Stickstoff-Gemisches ein Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch über die Adsorptionsmasse geleitet.

40 Im Anschluss an die Aktivierung ist die erfindungsgemäße Adsorptionsmasse einsatzbereit.

Das erfindungsgemäße adsorptive Verfahren ist ein Verfahren zur 45 Entfernung von Kohlenmonoxid aus Stoffströmen durch Adsorption, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man den Kohlenmonoxid enthaltenden Stoffstrom mit einer Adsorptionsmasse in Kontakt

bringt, die Kupfer, Zink und Zirkon enthält. Das erfindungsgemäße adsorptive Verfahren ist also durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Adsorptionsmasse gekennzeichnet. Ein Vorzug des erfindungsgemäßen adsorptiven Verfahrens ist seine Anwendbarkeit
5 auf Stoffströme, die entweder sauerstofffrei sind, bei einer Temperatur vorliegen, die für die übliche katalytische Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff zu Kohlendioxid nicht ausreicht, oder bei deren weiterer Verwendung Kohlendioxid oder Oxygenate stören.

10

- Im Prinzip kann mit dem erfindungsgemäßen adsorptiven Verfahren jeder Stoffstrom von Verunreinigungen durch Kohlenmonoxid befreit werden, beispielsweise Inertgasströme (Stickstoff, Helium, Neon, Krypton, Xenon und/oder Argon) oder Kohlenwasser-
15 stoffströme wie beispielsweise Alkane (Methan, Ethan, Propan, Butan, ihre Gemische, Isomeren und Isomerengemische) oder Alkene (auch „Olefine“ genannt) wie Ethen, Propen, 1- Buten, 2-Buten, 1,3-Butadien und/oder Styrol.
- 20 Es ist ebenso möglich, die erfindungsgemäße Adsorptionsmasse in nicht-adsorptiver Weise zur Entfernung von Kohlenmonoxid zu verwenden. Dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn der von Kohlenmonoxid zu befreiende Stoffstrom neben Kohlenmonoxid auch Sauerstoff enthält, bei einer für die katalytische Umsetzung von
25 Sauerstoff mit Kohlenmonoxid ausreichend hohen Temperatur vorliegt, und bei seiner weiteren Verwendung Kohlendioxid oder Oxygenate nicht stören. So kann Kohlenmonoxid aus Kohlenmonoxid und Sauerstoff enthaltenden Stoffströmen durch katalytische Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff an der als Katalysator
30 verwendeten erfindungsgemäßen Adsorptionsmasse zu Kohlendioxid umgesetzt und so aus dem Stoffstrom entfernt werden. Ebenso kann Kohlenmonoxid aus Kohlenmonoxid enthaltenden Stoffströmen durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit einer Kupfer(I)- und/oder Kupfer(II)oxid enthaltenden erfindungsgemäßen Adsorptionsmasse
35 unter Bildung von metallischem Kupfer zu Kohlendioxid aus dem Stoffstrom entfernt werden. Genauso ist es möglich, Sauerstoff aus Stoffströmen durch Absorption an der erfindungsgemäßen, metallisches Kupfer enthaltenden Adsorptionsmasse unter Bildung von Kupfer(I)oxid und/oder Kupfer(II)oxid zu entfernen. Mit
40 anderen Worten: Die erfindungsgemäße Adsorptionsmasse kann in allen bekannten Verfahren eingesetzt werden, in denen Kupfer enthaltende Festkörper katalytisch, absorptiv oder als Reaktionspartner verwendet werden.
- 45 Bevorzugterweise wird das erfindungsgemäße adsorptive Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Alkenströmen verwendet, insbesondere zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Alkenströmen,

die üblicherweise flüssig vorliegen. Flüssig vorliegende Alkene haben typischerweise - abgesehen von der Anwendung unüblich hoher Drücke - nicht die zur katalytischen Entfernung von Kohlenmonoxid durch Umsetzung mit Sauerstoff notwendige Temperatur, zudem würde
5 bei der anschließenden Verwendung zur Polymerisation die Oxygenatbildung stören.

Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße adsorptive Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Propen, 1-Buten, 2-Buten,
10 1,3-Butadien, Butengemischen, Buten-/Butadiengemischen oder Styrol, um den Kohlenmonoxidgehalt auf den für „polymer grade“-Olefine zulässige Werte zu senken. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Kohlenmonoxid aus flüssigem Propen adsorptiv entfernt.

15 Das erfindungsgemäße adsorptive Verfahren ermöglicht die Entfernung von Kohlenmonoxid aus Stoffströmen. Es ist besonders geeignet zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Stoffströmen, die im allgemeinen mindestens 0,001 ppm (bei Gasen Vol.-ppm,
20 bei Flüssigkeiten Gew.-ppm), vorzugsweise mindestens 0,01 ppm, sowie im allgemeinen höchstens 1000 ppm, vorzugsweise höchstens 100 ppm und in besonders bevorzugter Weise höchstens 10 ppm Kohlenmonoxid enthalten. Für relativ hohe Anfangskonzentrationen an Kohlenmonoxid ist es meist wirtschaftlicher, vorab ein anderes
25 bekanntes Reinigungsverfahren wie Destillation, katalytische Oxidation des Kohlenmonoxids mit Sauerstoff zu Kohlendioxid oder Oxidation des Kohlenmonoxids mit Kupferoxid unter Bildung von metallischem Kupfer und Kohlendioxid, wahlweise mit nachfolgender Abtrennung von Kohlendioxid und Oxygenaten durchzuführen, da
30 sonst die Adsorptionskapazität der Adsorptionsmasse zu schnell erreicht werden kann.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen adsorptiven Verfahrens wird der von Kohlenmonoxid zu befreiende Stoffstrom im Adsorber
35 über die Schüttung der erfindungsgemäßen Adsorptionsmassen-Formkörper geleitet.

Die Temperatur ist für das erfindungsgemäße adsorptive Verfahren aus technischer Sicht nicht oder nur wenig kritisch. Typische
40 Temperaturen liegen im Bereich von mindestens -270°C, vorzugsweise mindestens -100°C und in besonders bevorzugter Weise bei -40°C, sowie höchstens 300°C, vorzugsweise höchstens 200°C und in besonders bevorzugter Weise höchstens 100°C. Bequemerweise wird die Temperatur nicht gesondert beeinflusst, sondern bei der
45 Temperatur gearbeitet, die der zu behandelnde Stoffstrom hat.

Der wesentliche Parameter, mit dem der Abreicherungsgrad bestimmt wird, ist - neben der wie beschrieben bequemerweise nicht besonders beeinflussten Temperatur - die Kontaktzeit zwischen Stoffstrom und Adsorptionsmasse. Diese Kontaktzeit wird

5 durch die Geschwindigkeit des Stoffstroms und das Volumen des Adsorptionsmassen-Betts bestimmt. Meist wird der Volumenstrom des zu reinigenden Stoffstroms durch die Kapazität voran- oder nachgeschalteter Anlagen vorgegeben sein. Weiterhin ist die Adsorptionskapazität der Adsorptionsmasse begrenzt, so dass eine

10 bestimmte Menge Adsorptionsmasse lediglich über einen bestimmten Zeitraum für das erfindungsgemäße Verfahren benutzt werden kann, bevor sie regeneriert werden muss. Dies macht zwar zunächst die Verwendung einer möglichst großen Menge Adsorptionsmasse wünschenswert, dem stehen allerdings die mit der Adsorbergröße

15 steigenden Kosten entgegen. Die Menge an Adsorptionsmasse im Adsorber wird deshalb im Einzelfall so gewählt, dass einerseits der gewünschte Abreicherungsgrad und andererseits eine tolerierbar kurze Betriebszeit eines Adsorbers zwischen zwei Regenerierungen der Adsorptionsmasse erreicht werden. Vorteil-

20 hafterweise werden mindestens zwei Adsorber vorgesehen, von denen mindestens einer mit zu reinigendem Stoffstrom beaufschlagt werden kann, während die Adsorptionsmasse in mindestens einem anderen regeneriert wird. Dies ist eine routinemäßige Optimierungsaufgabe für den Fachmann.

25 Je nach der gewählten Adsorbergröße wird die maximale Aufnahmekapazität der darin enthaltenen Adsorptionsmasse für Kohlenmonoxid früher oder später erreicht, so dass sie regeneriert werden muss.

30 Zur Regenerierung der erfindungsgemäßen Adsorptionsmasse wird zunächst der zu reinigende Stoffstrom abgestellt, vorzugsweise wird er in einen parallelen, mit frischer oder regenerierter Adsorptionsmasse gefüllten Adsorber geleitet.

35 Die zu regenerierende Adsorptionsmasse wird anschließend regeneriert. Dies geschieht durch Desorption. Dabei ist es unerheblich, ob vor der Desorption das adsorbierte Kohlenmonoxid katalytisch mit möglicherweise adsorbiertem Sauerstoff

40 oder rein chemisch durch Reaktion mit in der Adsorptionsmasse vorhandenem Kupferoxid zu Kohlendioxid oder auf andere Weise, etwa mit etwaige vorhandenem Wasserstoff zu Methanol oder Methan abreagiert, und diese Reaktionsprodukte anschließend desorbieren, wesentlich ist die Wiederherstellung der Adsorptionskapazität

45 der Adsorptionsmasse.

15

Die Desorption wird durch Überleiten eines Fluids, vorzugsweise eines Gases, durch Erhöhen der Temperatur oder durch eine Kombination dieser Maßnahmen durchgeführt. In bevorzugter Weise wird der Adsorber mit der zu regenerierenden Adsorptionsmasse mit einem Gas durchströmt und dabei aufgeheizt. Das Gas kann inert sein wie beispielsweise Stickstoff, Methan oder Argon, es ist jedoch auch möglich, Wasserstoff zu verwenden, in diesem Fall wird das CO zu Methanol oder Methan umgesetzt. Die Desorptionstemperatur wird im allgemeinen auf einen Wert von mindestens 50°C, vorzugsweise mindestens 100°C und in besonders bevorzugter Weise mindestens 150°C sowie im allgemeinen höchstens 400°C, vorzugsweise höchstens 350°C und in besonders bevorzugter Weise höchstens 300°C eingestellt. Beispielsweise ist eine Desorptionstemperatur von ca. 220°C geeignet. Die Dauer der Regenerierung ist typischerweise im allgemeinen mindestens 1 Stunde, vorzugsweise mindestens 10 Stunden und in besonders bevorzugter Weise mindestens 15 Stunden sowie im allgemeinen höchstens 100 Stunden, vorzugsweise höchstens 50 Stunden und in besonders bevorzugter Weise höchstens 30 Stunden.

20

Im Anschluss an diese Regenerierung ist die Adsorptionsmasse im allgemeinen sofort zum erneuten Einsatz bereit. Im Einzelfall - insbesondere wenn sich der gewünschte Anteil an metallischem Kupfer gegenüber frisch aktivierter Adsorptionsmasse verändert hat - kann es empfehlenswert oder erforderlich sein, die Adsorptionsmasse einer erneuten Aktivierung zu unterziehen.

Mit der erfindungsgemäßen Adsorptionsmasse und dem erfindungsgemäßen adsorptiven Verfahren ist es möglich, Kohlenmonoxid aus Stoffströmen einfach und in wirtschaftlicher Weise zu entfernen. Die so gereinigten Stoffströme können anschließend bestimmungsgemäß verwendet werden.

35

40

45

Patentansprüche

1. Adsorptionsmasse, dadurch gekennzeichnet, dass sie Kupfer,
5 Zink und Zirkon enthält.
2. Adsorptionsmasse nach Anspruch 1, die Kupfer in einer
Menge, die 30 bis 99,8 Gew.-% CuO, Zink in einer Menge,
die 0,1 bis 69,9 Gew.-% ZnO und Zirkon in einer Menge,
10 die 0,1 bis 69,9 Gew.-% ZrO₂ entspricht, enthält, jeweils
bezogen auf die Gesamtmenge der Adsorptionsmasse.
3. Adsorptionsmasse nach Anspruch 2, die im wesentlichen aus
Kupfer in einer Menge, die 30 bis 99,8 Gew.-% CuO, Zink
15 in einer Menge, die 0,1 bis 69,9 Gew.-% ZnO und Zirkon
in einer Menge, die 0,1 bis 69,9 Gew.-% ZrO₂ entspricht,
besteht, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Adsorptions-
masse, wobei sich die Anteile der einzelnen Komponenten zu
100 Gew.-% addieren.
- 20 4. Adsorptionsmasse nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, da-
durch gekennzeichnet, dass Kupfer teilweise in metallischer
Form und teilweise in Form von Kupfer(I)- und/oder Kupfer-
(II)oxid, Zink in Form von Zinkoxid und Zirkon in Form von
25 Zirkondioxid vorliegen.
5. Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Kohlen-
monoxid enthaltenden Stoffströmen durch Adsorption an
einer Adsorptionsmasse, dadurch gekennzeichnet, dass man
30 den Kohlenmonoxid enthaltenden Stoffstrom mit einer Kupfer,
Zink und Zirkon enthaltenden Adsorptionsmasse in Kontakt
bringt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass
35 man eine Adsorptionsmasse verwendet, die Kupfer in einer
Menge, die 30 bis 99,8 Gew.-% CuO, Zink in einer Menge,
die 0,1 bis 69,9 Gew.-% ZnO und Zirkon in einer Menge,
die 0,1 bis 69,9 Gew.-% ZrO₂ entspricht, enthält, jeweils
40 bezogen auf die Gesamtmenge der Adsorptionsmasse.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Adsorptionsmasse verwendet, die im wesentlichen aus Kupfer in einer Menge, die 30 bis 99,8 Gew.-% CuO, Zink in einer Menge, die 0,1 bis 69,9 Gew.-% ZnO und Zirkon in einer Menge, die 0,1 bis 69,9 Gew.-% ZrO₂ entspricht, besteht, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Adsorptionsmasse, wobei sich die Anteile der einzelnen Komponenten zu 100 Gew.-% addieren.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Adsorptionsmasse verwendet, in der Kupfer teilweise in metallischer Form und teilweise in Form von Kupfer(I)- und/oder Kupfer(II)oxid, Zink in Form von Zinkoxid und Zirkon in Form von Zirkondioxid vorliegen.
9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Kohlenmonoxid aus einem flüssigem Propylenstrom entfernt.
10. Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Kohlenmonoxid und Sauerstoff enthaltenden Stoffströmen durch katalytische Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff zu Kohlendioxid, dadurch gekennzeichnet, dass man die in Anspruch 1 definierte Adsorptionsmasse als Katalysator verwendet.
11. Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Kohlenmonoxid enthaltenden Stoffströmen durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit einem Kupfer(I)- und/oder Kupfer(II)oxid enthaltenden Festkörper zu Kohlendioxid unter Bildung von metallischem Kupfer, dadurch gekennzeichnet, dass man die in Anspruch 4 definierte Adsorptionsmasse als Kupfer(I)- und/oder Kupfer(II)oxid enthaltenden Festkörper verwendet.
12. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 definierten Adsorptionsmasse, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Verfahrensschritte in der genannten Reihenfolge umfasst:
- Herstellen einer Lösung der Komponenten der Adsorptionsmasse und/oder von löslichen Ausgangsverbindungen davon;
 - Fällen eines Festkörpers aus dieser Lösung durch Zugabe einer Base;
 - Abtrennung und Trocknung des Festkörpers;
 - wahlweise eine Kalzination des Festkörpers;
 - Verformung des Festkörpers zu Formkörpern; und
 - wahlweise eine Kalzination der Formkörper;
- mit der Maßgabe, dass mindestens einer der beiden Kalzinationsschritte d) oder f) durchgeführt wird.

13. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 definierten Adsorptionsmasse, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Verfahrensschritte in der genannten Reihenfolge umfasst:

5

- a) Herstellen einer Lösung der Komponenten der Adsorptionsmasse und/oder von löslichen Ausgangsverbindungen davon;
- b) Tränken eines vorgeformten Trägers mit dieser Lösung;
- c) Trocknung des getränkten Trägers; und
- 10 d) Kalzination des getränkten und getrockneten Trägers.

14. Verfahren zur Aktivierung der in Anspruch 1 definierten Adsorptionsmasse vor ihrer Verwendung zur adsorptiven Entfernung von Kohlenmonoxid aus Kohlenmonoxid enthaltenden Stoffströmen durch Behandlung mit einem Reduktionsmittel.

15

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Adsorptionsmasse mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Kontakt bringt.

20

16. Verfahren zur Regenerierung der in Anspruch 1 definierten Adsorptionsmasse nach ihrer Verwendung zur adsorptiven Entfernung von Kohlenmonoxid aus Kohlenmonoxid enthaltenden Stoffströmen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Adsorptionsmasse auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 400°C erwärmt und/oder eine Schüttung der zu regenerierenden Adsorptionsmasse mit einem Gas durchströmt.

25

30

35

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022223 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 20/06**,
23/70, B01D 53/86, 53/62

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/009760**

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. September 2003 (03.09.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 41 529.3 5. September 2002 (05.09.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**;
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JUNICKE, Henrik**
[DE/DE]; Friedrichsplatz 8, 68165 Mannheim (DE).
HÖLZLE, Markus [DE/DE]; Weinstrasse Süd 6h, 67281
Kirchheim (DE). **BENDER, Michael** [DE/DE]; Ecker-
mannstr.53, 67063 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: **6. Mai 2004**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ADSORPTION MASS AND METHOD FOR REMOVING CARBON MONOXIDE FROM FLOWS OF MATERIAL

(54) Bezeichnung: ADSORPTIONSMASSE UND VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON KOHLENMONOXID AUS
STOFFSTRÖMEN

(57) Abstract: Carbon monoxide is removed from flows of material by means of adsorption to a adsorption mass containing copper,
zinc, and zirconium.

(57) Zusammenfassung: Kohlenmonoxid wird aus Stoffströmen durch Adsorption an einer Adsorptionsmasse, die Kupfer, Zink
und Zirkon enthält, entfernt.

WO 2004/022223 A3

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J20/06 B01J23/70 B01D53/86 B01D53/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 48 595 A (BASF AG) 27 April 2000 (2000-04-27) page 2, line 38-60; claims 1-7 page 3, line 15-38 ---	1-4,13
X A	US 5 328 672 A (GANDHI HAREN S ET AL) 12 July 1994 (1994-07-12) column 2, line 11-46 column 3, line 22-26 column 3, line 40-47 column 4, line 24-27; claim 1; example 1 ---	1,4,5, 10,13 2,3,6-9, 12
X	EP 0 804 959 A (IDEMITSU KOSAN CO) 5 November 1997 (1997-11-05) page 4, line 6-29 --- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 March 2004

Date of mailing of the international search report

24.03.04

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Degen, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09760

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DE 199 50 325 A (BASF AG) 26 April 2001 (2001-04-26) abstract column 2, line 25-49 column 3, line 62-67 column 4, line 14 -column 5, line 55 ---	1,12,13 2-4
X A	US 4 552 861 A (CHAUMETTE PATRICK ET AL) 12 November 1985 (1985-11-12) column 2, line 25-31 column 6, line 1-7; claim 1 ---	1-7 8,12,13
X A	US 4 780 481 A (CHAUMETTE PATRICK ET AL) 25 October 1988 (1988-10-25) column 7, line 66 -column 8, line 64 column 10, line 1-15 column 11, line 43-61 column 13, line 57 -column 14, line 3 ---	1,11,12, 14,15 13
X	WO 96 14280 A (SHELL INT RESEARCH ;SHELL CANADA LTD (CA)) 17 May 1996 (1996-05-17) page 5, line 1,2 page 5, line 18-25 page 6, line 1-21; claims 1-5; example 5 ---	1-4,12, 14,15
X	EP 0 434 062 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 26 June 1991 (1991-06-26) page 3, line 40,41; claim 8 ---	1,11,14, 15
X	US 4 835 132 A (SAMBROOK RODNEY M) 30 May 1989 (1989-05-30) column 1, line 42-53 column 2, line 28 -column 3, line 54 column 4, line 3-7 ---	1,5, 11-13
P,X	US 2002/122764 A1 (FARRAUTO ROBERT J ET AL) 5 September 2002 (2002-09-05) claim 1 ---	10
A	US 6 238 640 B1 (EGUCHI KOICHI ET AL) 29 May 2001 (2001-05-29) abstract column 3, line 37-57 column 4, line 57-59 ---	10,14,15
A	US 4 713 090 A (YOKOE JINTARO ET AL) 15 December 1987 (1987-12-15) abstract column 1, line 60-66 -----	16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP03/09760

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

SEE SUPPLEMENTAL SHEET

On the basis of the prior review under PCT Rule 40.2(e), no additional fees are to be refunded.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest



The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.



No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-4

adsorption mass that contains copper, zinc and zirconium.

2. Claims 5-9

method of removing CO from CO-containing substance flows by means of adsorption to an adsorption mass containing Cu/Zn/Zr.

3. Claim 10

method of removing CO from CO-containing substance flows by means of catalytic reaction of CO with O₂ to form CO₂, using a catalyst containing Cu/Zn/Zr.

4. Claim 11

method of removing CO from CO-containing substance flows by means of reaction of CO with a solid containing copper(I) oxide and/or copper(II) oxide to form CO₂, forming metallic copper.

5. Claim 12

method of producing an adsorption mass containing Cu/Zn/Zr, comprising the following sequence of steps:

- a) preparation of a solution
- b) precipitation of a solid through the addition of a base
- c) separation and drying of the solid
- d) optional calcination of the solid
- e) forming of the solid into a shaped body.
- f) optional calcination of the shaped body.

6. Claim 13

method of producing an adsorption mass containing Cu/Zn/Zr, comprising the following sequence of steps:

- a) preparation of a solution
- b) impregnation of a preformed carrier with this solution
- c) drying of the impregnated carrier
- d) calcination of the impregnated and dried carrier.

7. Claims 14, 15

method of activating an adsorption mass containing Cu/Zn/Zr.

8. Claim 16

method of regenerating an adsorption mass containing Cu/Zn/Zr.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09760

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19848595	A	27-04-2000	DE 19848595 A1	27-04-2000
			AU 1040300 A	08-05-2000
			CA 2347223 A1	27-04-2000
			CN 1324265 T	28-11-2001
			WO 0023176 A1	27-04-2000
			EP 1124623 A1	22-08-2001
			JP 2002527232 T	27-08-2002
			NO 20011928 A	20-06-2001

US 5328672	A	12-07-1994	US 5155077 A	13-10-1992
			CA 2115039 A1	18-03-1993
			WO 9304776 A1	18-03-1993
			EP 0641258 A1	08-03-1995
			JP 6509985 T	10-11-1994
			MX 9204698 A1	01-03-1993
			US 5275795 A	04-01-1994

EP 0804959	A	05-11-1997	JP 9038464 A	10-02-1997
			DE 69625585 D1	06-02-2003
			DE 69625585 T2	15-05-2003
			EP 0804959 A1	05-11-1997
			CA 2195325 A1	22-02-1996
			WO 9704855 A1	13-02-1997

DE 19950325	A	26-04-2001	DE 19950325 A1	26-04-2001
			EP 1093851 A1	25-04-2001
			JP 2001149782 A	05-06-2001
			US 6524996 B1	25-02-2003

US 4552861	A	12-11-1985	FR 2560531 A1	06-09-1985
			CA 1253842 A1	09-05-1989
			DE 3560421 D1	17-09-1987
			DK 92485 A	03-09-1985
			EP 0155868 A1	25-09-1985
			JP 1882247 C	10-11-1994
			JP 6004137 B	19-01-1994
			JP 60209255 A	21-10-1985
			NO 850818 A ,B,	03-09-1985

US 4780481	A	25-10-1988	FR 2595689 A1	18-09-1987
			CA 1306234 C	11-08-1992
			DE 3774907 D1	16-01-1992
			EP 0238399 A1	23-09-1987
			JP 2087807 C	02-09-1996
			JP 7108862 B	22-11-1995
			JP 62226933 A	05-10-1987
			NO 871040 A ,B,	18-09-1987

WO 9614280	A	17-05-1996	US 5475159 A	12-12-1995
			US 5475160 A	12-12-1995
			US 5463143 A	31-10-1995
			AU 3982495 A	31-05-1996
			BR 9509625 A	06-01-1998
			CA 2203388 A1	17-05-1996
			CN 1162951 A ,B	22-10-1997
			DE 69507906 D1	25-03-1999
			DE 69507906 T2	05-08-1999
			WO 9614280 A1	17-05-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09760

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9614280	A		EP 0804396 A1	05-11-1997
			JP 10508531 T	25-08-1998
			ZA 9509295 A	28-05-1996

EP 0434062	A	26-06-1991	US 5008235 A	16-04-1991
			AU 625589 B2	16-07-1992
			AU 6826490 A	27-06-1991
			BR 9006478 A	01-10-1991
			CA 2032777 A1	22-06-1991
			CN 1054060 A ,B	28-08-1991
			CN 1105907 A	02-08-1995
			DE 69010170 D1	28-07-1994
			DE 69010170 T2	10-11-1994
			EP 0434062 A1	26-06-1991
			ES 2055290 T3	16-08-1994
			JP 4021638 A	24-01-1992
			KR 9508885 B1	09-08-1995
			PL 288363 A1	09-09-1991
			PT 96301 A	30-09-1991
			RU 2044560 C1	27-09-1995
			US 5142067 A	25-08-1992
			ZA 9010294 A	30-10-1991

US 4835132	A	30-05-1989	CA 1298826 C	14-04-1992
			EP 0234745 A1	02-09-1987
			JP 62210057 A	16-09-1987
			AT 64319 T	15-06-1991
			DE 3770655 D1	18-07-1991
			IN 171364 A1	26-09-1992

US 2002122764	A1	05-09-2002	US 2002061277 A1	23-05-2002
			WO 03051493 A2	26-06-2003
			AU 9112401 A	08-04-2002
			CA 2423477 A1	04-04-2002
			EP 1337459 A2	27-08-2003
			WO 0226619 A2	04-04-2002
			US 2002147103 A1	10-10-2002
			US 2002131915 A1	19-09-2002
			US 2002141938 A1	03-10-2002

US 6238640	B1	29-05-2001	JP 2000143209 A	23-05-2000

US 4713090	A	15-12-1987	JP 1057045 B	04-12-1989
			JP 1571510 C	25-07-1990
			JP 62065918 A	25-03-1987
			AU 581835 B2	02-03-1989
			AU 6272086 A	19-03-1987
			CN 86106219 A ,B	18-03-1987
			DE 3631396 A1	19-03-1987
			GB 2180468 A ,B	01-04-1987

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/09760

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J20/06 B01J23/70 B01D53/86 B01D53/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J B01D C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 48 595 A (BASF AG) 27. April 2000 (2000-04-27) Seite 2, Zeile 38-60; Ansprüche 1-7 Seite 3, Zeile 15-38 ---	1-4, 13
X A	US 5 328 672 A (GANDHI HAREN S ET AL) 12. Juli 1994 (1994-07-12) Spalte 2, Zeile 11-46 Spalte 3, Zeile 22-26 Spalte 3, Zeile 40-47 Spalte 4, Zeile 24-27; Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1, 4, 5, 10, 13 2, 3, 6-9, 12
X	EP 0 804 959 A (IDEMITSU KOSAN CO) 5. November 1997 (1997-11-05) Seite 4, Zeile 6-29 ---	1
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24. 03. 04

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Degen, M

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 03/09760

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	DE 199 50 325 A (BASF AG) 26. April 2001 (2001-04-26) Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 25-49 Spalte 3, Zeile 62-67 Spalte 4, Zeile 14 -Spalte 5, Zeile 55 ---	1,12,13 2-4
X A	US 4 552 861 A (CHAUMETTE PATRICK ET AL) 12. November 1985 (1985-11-12) Spalte 2, Zeile 25-31 Spalte 6, Zeile 1-7; Anspruch 1 ---	1-7 8,12,13
X A	US 4 780 481 A (CHAUMETTE PATRICK ET AL) 25. Oktober 1988 (1988-10-25) Spalte 7, Zeile 66 -Spalte 8, Zeile 64 Spalte 10, Zeile 1-15 Spalte 11, Zeile 43-61 Spalte 13, Zeile 57 -Spalte 14, Zeile 3 ---	1,11,12, 14,15 13
X	WO 96 14280 A (SHELL INT RESEARCH ;SHELL CANADA LTD (CA)) 17. Mai 1996 (1996-05-17) Seite 5, Zeile 1,2 Seite 5, Zeile 18-25 Seite 6, Zeile 1-21; Ansprüche 1-5; Beispiel 5 ---	1-4,12, 14,15
X	EP 0 434 062 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 26. Juni 1991 (1991-06-26) Seite 3, Zeile 40,41; Anspruch 8 ---	1,11,14, 15
X	US 4 835 132 A (SAMBROOK RODNEY M) 30. Mai 1989 (1989-05-30) Spalte 1, Zeile 42-53 Spalte 2, Zeile 28 -Spalte 3, Zeile 54 Spalte 4, Zeile 3-7 ---	1,5, 11-13
P,X	US 2002/122764 A1 (FARRAUTO ROBERT J ET AL) 5. September 2002 (2002-09-05) Anspruch 1 ---	10
A	US 6 238 640 B1 (EGUCHI KOICHI ET AL) 29. Mai 2001 (2001-05-29) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 37-57 Spalte 4, Zeile 57-59 ---	10,14,15
A	US 4 713 090 A (YOKOE JINTARO ET AL) 15. Dezember 1987 (1987-12-15) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 60-66 -----	16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/09760

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der Internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese Internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

Aufgrund des Ergebnisses der vorläufigen Überprüfung
gemäß Regel 40.2(e) PCT sind keine zusätzlichen Gebühren zu erstatten.

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☒ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-4

Adsorptionsmasse, die Kupfer, Zink und Zirkon enthält

2. Ansprüche: 5-9

Verfahren zur Entfernung von CO aus CO-enthaltenden Stoffströmen durch Adsorption an einer Cu/Zn/Zr-enthaltenden Adsorptionsmasse.

3. Anspruch : 10

Verfahren zur Entfernung von CO aus CO/O₂-enthaltenden Stoffströmen durch katalytische Umsetzung von CO mit O₂ zu CO₂, mit einem Cu/Zn/Zr-enthaltenden Katalysator.

4. Anspruch : 11

Verfahren zur Entfernung von CO aus CO-enthaltenden Stoffströmen durch Umsetzung von CO, mit einem Kupfer(I)-u/o Kupfer(II)oxid enthaltenden Festkörper zu CO₂ unter Bildung von metallischem Kupfer.

5. Anspruch : 12

Verfahren zur Herstellung einer Cu/Zn/Zr-enthaltenden Adsorptionsmasse, dass die folgenden Verfahrensschritte in Reihenfolge umfasst:

- a) Herstellen einer Lösung
- b) Füllen eines Festkörpers durch Zugabe einer Base
- c) Abtrennung u. Trocknung des Festkörpers
- d) Wahlweise Kalzination des Festkörpers
- e) Verformung des Festkörpers zu Formkörper
- f) Wahlweise Kalzination des Formkörpers

6. Anspruch : 13

Verfahren zur Herstellung einer Cu/Zn/Zr-enthaltenden Adsorptionsmasse, dass die folgenden Verfahrensschritte in Reihenfolge umfasst:

- a) Herstellen einer Lösung
- b) Tränken eines vorgeformten Trägers mit dieser Lösung
- c) Trocknung des getränkten Trägers
- d) Kalzination des getränkten und getrockneten Trägers.

WEITERE ANGABEN

PCT/SA/ 210

7. Ansprüche: 14,15

Verfahren zur Aktivierung einer Cu/Zn/Zr-enthaltenden
Adsorptionsmasse

8. Anspruch : 16

Verfahren zur Regenerierung einer Cu/Zn/Zr-enthaltenden
Adsorptionsmasse.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09760

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19848595 A	27-04-2000	DE 19848595 A1	27-04-2000
		AU 1040300 A	08-05-2000
		CA 2347223 A1	27-04-2000
		CN 1324265 T	28-11-2001
		WO 0023176 A1	27-04-2000
		EP 1124623 A1	22-08-2001
		JP 2002527232 T	27-08-2002
		NO 20011928 A	20-06-2001
US 5328672 A	12-07-1994	US 5155077 A	13-10-1992
		CA 2115039 A1	18-03-1993
		WO 9304776 A1	18-03-1993
		EP 0641258 A1	08-03-1995
		JP 6509985 T	10-11-1994
		MX 9204698 A1	01-03-1993
		US 5275795 A	04-01-1994
EP 0804959 A	05-11-1997	JP 9038464 A	10-02-1997
		DE 69625585 D1	06-02-2003
		DE 69625585 T2	15-05-2003
		EP 0804959 A1	05-11-1997
		CA 2195325 A1	22-02-1996
		WO 9704855 A1	13-02-1997
DE 19950325 A	26-04-2001	DE 19950325 A1	26-04-2001
		EP 1093851 A1	25-04-2001
		JP 2001149782 A	05-06-2001
		US 6524996 B1	25-02-2003
US 4552861 A	12-11-1985	FR 2560531 A1	06-09-1985
		CA 1253842 A1	09-05-1989
		DE 3560421 D1	17-09-1987
		DK 92485 A	03-09-1985
		EP 0155868 A1	25-09-1985
		JP 1882247 C	10-11-1994
		JP 6004137 B	19-01-1994
		JP 60209255 A	21-10-1985
		NO 850818 A , B,	03-09-1985
US 4780481 A	25-10-1988	FR 2595689 A1	18-09-1987
		CA 1306234 C	11-08-1992
		DE 3774907 D1	16-01-1992
		EP 0238399 A1	23-09-1987
		JP 2087807 C	02-09-1996
		JP 7108862 B	22-11-1995
		JP 62226933 A	05-10-1987
		NO 871040 A , B,	18-09-1987
WO 9614280 A	17-05-1996	US 5475159 A	12-12-1995
		US 5475160 A	12-12-1995
		US 5463143 A	31-10-1995
		AU 3982495 A	31-05-1996
		BR 9509625 A	06-01-1998
		CA 2203388 A1	17-05-1996
		CN 1162951 A , B	22-10-1997
		DE 69507906 D1	25-03-1999
		DE 69507906 T2	05-08-1999
		WO 9614280 A1	17-05-1996

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09760

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9614280 A		EP 0804396 A1	05-11-1997
		JP 10508531 T	25-08-1998
		ZA 9509295 A	28-05-1996
EP 0434062 A	26-06-1991	US 5008235 A	16-04-1991
		AU 625589 B2	16-07-1992
		AU 6826490 A	27-06-1991
		BR 9006478 A	01-10-1991
		CA 2032777 A1	22-06-1991
		CN 1054060 A ,B	28-08-1991
		CN 1105907 A	02-08-1995
		DE 69010170 D1	28-07-1994
		DE 69010170 T2	10-11-1994
		EP 0434062 A1	26-06-1991
		ES 2055290 T3	16-08-1994
		JP 4021638 A	24-01-1992
		KR 9508885 B1	09-08-1995
		PL 288363 A1	09-09-1991
		PT 96301 A	30-09-1991
		RU 2044560 C1	27-09-1995
		US 5142067 A	25-08-1992
		ZA 9010294 A	30-10-1991
US 4835132 A	30-05-1989	CA 1298826 C	14-04-1992
		EP 0234745 A1	02-09-1987
		JP 62210057 A	16-09-1987
		AT 64319 T	15-06-1991
		DE 3770655 D1	18-07-1991
		IN 171364 A1	26-09-1992
US 2002122764 A1	05-09-2002	US 2002061277 A1	23-05-2002
		WO 03051493 A2	26-06-2003
		AU 9112401 A	08-04-2002
		CA 2423477 A1	04-04-2002
		EP 1337459 A2	27-08-2003
		WO 0226619 A2	04-04-2002
		US 2002147103 A1	10-10-2002
		US 2002131915 A1	19-09-2002
		US 2002141938 A1	03-10-2002
US 6238640 B1	29-05-2001	JP 2000143209 A	23-05-2000
US 4713090 A	15-12-1987	JP 1057045 B	04-12-1989
		JP 1571510 C	25-07-1990
		JP 62065918 A	25-03-1987
		AU 581835 B2	02-03-1989
		AU 6272086 A	19-03-1987
		CN 86106219 A ,B	18-03-1987
		DE 3631396 A1	19-03-1987
		GB 2180468 A ,B	01-04-1987